

CA1 EP 59076E01

Canada. EPS. WPCD.

Report EPS 1-WP-76-1

AUTOMATED METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE PHOSPHORUS

CONTENT IN DETERGENTS. / Cathcart, Nancy L. 1976.

CA1 EP59076E01



Automated Method for the Determination of the Phosphorus Content in Detergents



Earth Sciences Library

Regulations, Codes and Protocols
Report EPS 1-WP-76-1

— Water Pollution Control Directorate
December 1976

ENVIRONMENTAL PROTECTION SERVICE REPORT SERIES

Reports pertaining to Regulations, Codes and Protocols describe current legislation and administrative approaches favoured by the Environmental Protection Service.

Other categories in the EPS series include such groups as Policy and Planning; Economic and Technical Review; Technology Development; Surveillance; Training Manuals; Briefs and Submissions to Public Inquiries; and, Environmental Impact and Assessment.

Inquiries pertaining to Environmental Protection Service Reports should be directed to the Environmental Protection Service, Department of the Environment, Ottawa K1A 0H3, Ontario, Canada.

AUTOMATED METHOD FOR THE DETERMINATION
OF THE PHOSPHORUS CONTENT OF DETERGENTS

prepared by

Nancy L. Cathcart
Chemistry Laboratory
Ontario Region
Environmental Protection Service
ENVIRONMENT CANADA

Report No. EPS 1-WP-76-1

December 1976

© Minister of Supply and Services Canada 1976
Cat. No. En43-1/76-1

ISBN 0-662-00341-1

1. APPLICATION

This method is applicable to any laundry detergent. Phosphorous levels from 0.1 to 50% P_2O_5 can be determined using appropriate standards and/or sample dilution.

This particular method is used to monitor phosphorus levels pursuant to Canada Water Act Regulations.

2. PRINCIPLE OF THE METHOD

In this method, the detergent is dissolved in water and heated with ammonium persulphate and sulphuric acid to destroy a large part of the organic material and to hydrolyze the polyphosphates to orthophosphates. The solution is then diluted in a "Technicon Autoanalyzer" system, ammonium molybdate is added to form the heteropolymolybdophosphoric acid, and this complex is then reduced to molybdenum blue with stannous chloride. Because of the great dilution in the system and the high sensitivity of the stannous chloride-molybdenum, blue determination, it is possible to run the digested detergent solution directly without filtration or dialysis.

3. INTERFERENCES

"The method has been tested for interference from materials commonly found in detergents, namely, silicate, synthetic surfactant, soap, NTA, sodium citrate, carbonate, optical brightener, sodium perborate and borax. No interference with the method was found from any of these materials at any concentration that is probable in a laundry detergent formulation." [1]

4. SAMPLING PROCEDURE AND STORAGE

The sample is normally represented by an unopened carton of laundry detergent. The carton is stored in a polyethylene bag, tied to prevent loss of moisture or other volatile material from the carton. It is acceptable to have a representative sample contained in a screw cap polyethylene bottle.

5. SAMPLE PREPARATION

The carton is opened and the detergent riffled until it is approximately 250 ml in volume. If the original sample is approximately one pound or less in size, the working volume (i.e. 250 ml) is obtained by careful mixing and quartering.

This subsample is then ground in a Waring blender at high speed for two minutes. The blended sample is stored in an 8-oz. polystyrene container having a tight fitting lid.

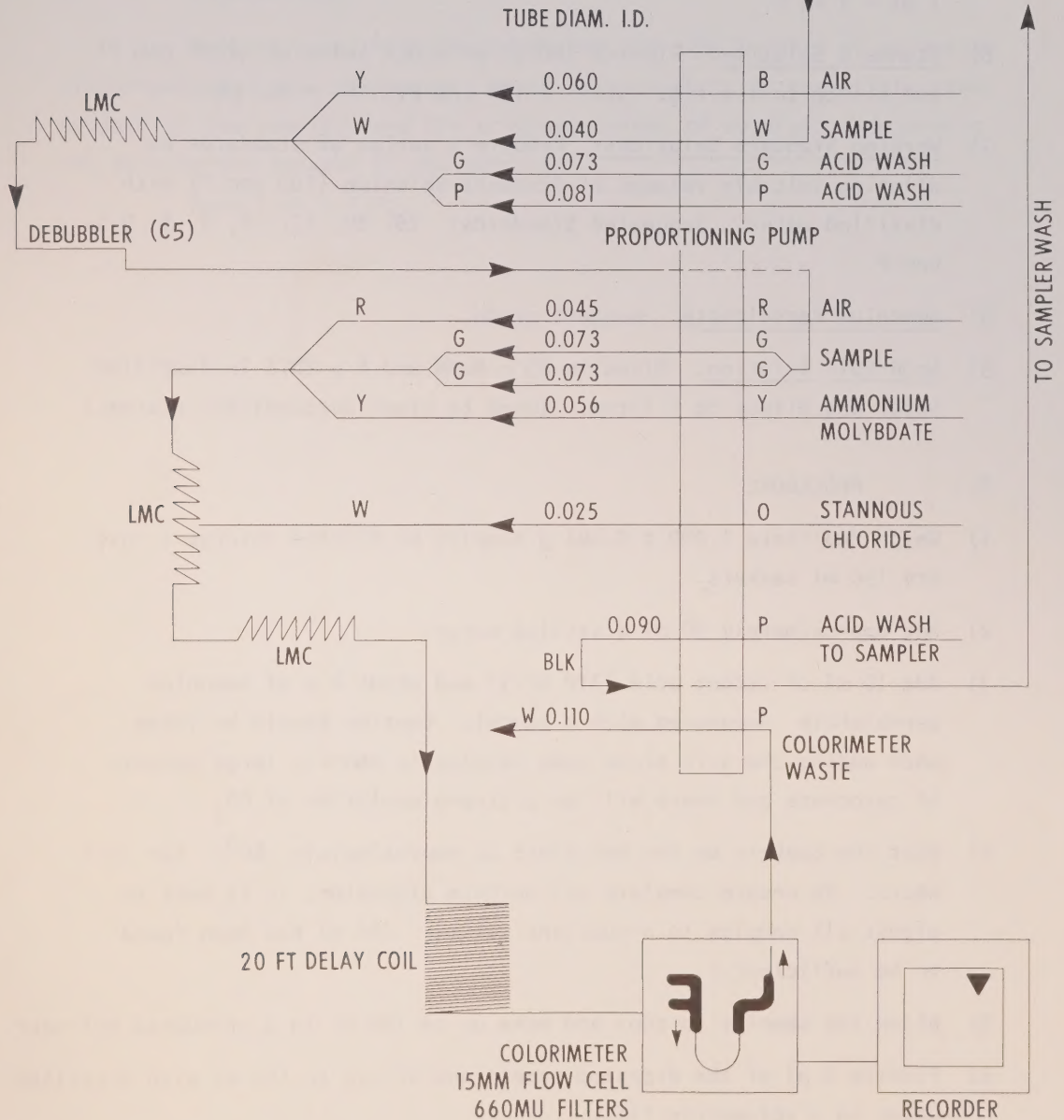
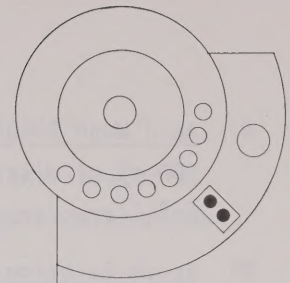
6. APPARATUS

- 1) Riffle Sampler
- 2) "Waring" Blender
- 3) Hot Plate (accommodating 40-50 beakers)
- 4) "Technicon" autoanalyser system with:
 - Sampler II
 - Manifold (see diagram)
 - CarloErba pump or Technicon pump II
 - Colorimeter containing a 15 mm flow cell and 660 mμ filters
- 5) 150 ml pyrex beakers
- 6) 100 ml volumetric flasks
- 7) 5 ml volumetric pipettes

7. REAGENTS

- 1) Strong Acid Solution: Cautiously add 310 ml of concentrated sulphuric acid to 600 ml of distilled water. Cool and dilute to 1 litre.
- 2) Ammonium Molybdate Solution: Dissolve 25.0 g of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 800 ml of distilled water. Carefully add 500 ml of strong acid solution. Cool and dilute to 2 litres. (Very stable.)
- 3) Stannous Chloride Solution: Dissolve 2.5 g of fresh $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 20 ml of concentrated hydrochloric acid. Warming on a hot plate will aid dissolution. Dilute to 400 ml with distilled water. (Stable for three days at room temperature.)

SAMPLER II
RATE: 20 PER HOUR



AUTOMATED PHOSPHOROUS

- 4) Acid Wash Solution: Add 20 ml of strong acid solution (H_2SO_4) to 900 ml of distilled water, and dilute to 1 litre. Approximately 6-8 litres are required for one day of continuous sampling.
- 5) Stock Solution: Dissolve 4.3943 g of pre-dried ($@105^\circ\text{C}$) KH_2PO_4 in distilled water and dilute to 1 litre. Soln. = 1000 ppm P;
1 ml = 1 mg P.
- 6) Standard Solution: Pipette 100 ml of stock solution (1000 ppm P) and dilute to 1 litre. Soln. = 100 ppm P; 1 ml = 0.1 mg P.
- 7) Working Standard Solutions: Prepare a series of standards by diluting suitable volumes of Standard Solution (100 ppm P) with distilled water. Suggested Standards: 25, 20, 15, 10, 5, 3, 0.5 ppm P.
- 8) Ammonium Persulphate: Reagent grade.
- 9) NaOH-EDTA Solution: Dissolve 65 g NaOH and 6 g EDTA in distilled water and dilute to 1 litre. (Used to clean autoanalyser system.)

8. PROCEDURE

- 1) Weigh duplicate 1.000 ± 0.001 g samples of blended detergent into dry 150 ml beakers.
- 2) Add approximately 90 ml distilled water.
- 3) Add 10 ml of strong acid (310 ml/l) and about 4 g of ammonium persulphate (measured with a scoop). Caution should be taken when adding the acid since some detergents contain large amounts of carbonate and there will be a strong evolution of CO_2 .
- 4) Heat the beakers on the hot plate at approximately 180°C , for $1\frac{1}{2}$ -2 hours. To ensure complete and uniform digestion, it is best to digest all samples to a constant volume. (40 ml has been found to be sufficient.)
- 5) Allow the samples to cool and make up to 100 ml in a graduated cylinder.
- 6) Pipette 5 ml of the digested sample and dilute to 100 ml with distilled water in a volumetric flask.

- 7) Run the samples using the manifold shown in the diagram.
- 8) Sodium tripolyphosphate standards can be prepared and treated as above, and then checked against standards of potassium dihydrogen phosphate for complete digestion.

9. CALCULATIONS

Prepare a calibration curve from the peak heights of potassium dihydrogen phosphate standards. Using this calibration curve, the peak heights of the samples, and the original weight of detergent, determine the phosphorous content of the detergent.

Report as % $P_{25}O$.

REFERENCES

1. Goulden, P.D., W.J. Traversy and M. Comba, "The Determination of the Phosphorus Content of Detergents", Inland Waters Directorate, Technical Bulletin #45, Environment Canada, Ottawa.
2. U.S. Environmental Protection Agency, "Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes", Cincinnati, Ohio, 1971.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à tout détergent à lessive. Elle permet de déterminer, au moyen de solutions étalons et (ou) par dilution d'échantillons, des teneurs en phosphore variant de 0,1 à 50 p. cent de $P_{25}^{O_5}$.

Elle sert à contrôler la teneur en phosphore en vertu des règlements promulgués sous l'empire de la Loi sur les ressources en eau du Canada.

2. PRINCIPE

Le détergent est mis en solution aqueuse qu'on chauffe ensuite en présence de persulfate d'ammonium et d'acide sulfurique pour en détruire une grande partie des matières organiques et pour hydrolyser les polyphosphates en orthophosphates. Puis la solution est diluée dans un analyseur du type "Technicon"; l'adjonction de molybdate d'ammonium produit de l'acide hétéropolymolybdophosphorique, un complexe qu'on réduit en bleu de molybdène avec du chlorure stanneux. En raison de la forte dilution de la solution et de la grande sensibilité de la méthode au chlorure stanneux et au bleu de molybdène, la solution du détergent minéralisé peut s'analyser telle quelle, sans filtration ou dialyse préalables.

3. RÉACTIONS GÊNANTES

La méthode a nécessité le contrôle des réactions gênantes de certaines substances habituellement présentes dans les détergents, à savoir les silicates, les surfactifs synthétiques, les savons, l'acide nitrilotriacétique (NTA), le citrate de sodium, les carbonates, les aviveurs, le perborate de sodium et le borax. Aux concentrations de ces substances pouvant exister dans les détergents à lessive, on n'a constaté aucune réaction gênante. [1]

4. ÉCHANTILLONNAGE ET CONSERVATION

L'échantillon normal est un cartonnage de détergent demeuré fermé. La boîte est conservée dans un sac en polyéthylène, également

fermé, afin d'empêcher la déshydratation ou l'évaporation de substances volatiles. On peut aussi utiliser comme échantillon le contenu d'une bouteille en polyéthylène munie d'un bouchon à vis.

5. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

On vide environ 250 ml de l'échantillon de détergent dans un bocal. Lorsque le poids de l'échantillon originel est à peu près égal ou légèrement inférieur à une livre, on peut obtenir le volume nécessaire (c'est-à-dire 250 ml) par quartage méthodique.

Le sous-échantillon ainsi obtenu est alors pulvérisé dans un mélangeur Waring fonctionnant à grande vitesse pendant deux minutes; il est ensuite conservé dans un bocal en polystyrène de huit onces, à couvercle hermétique.

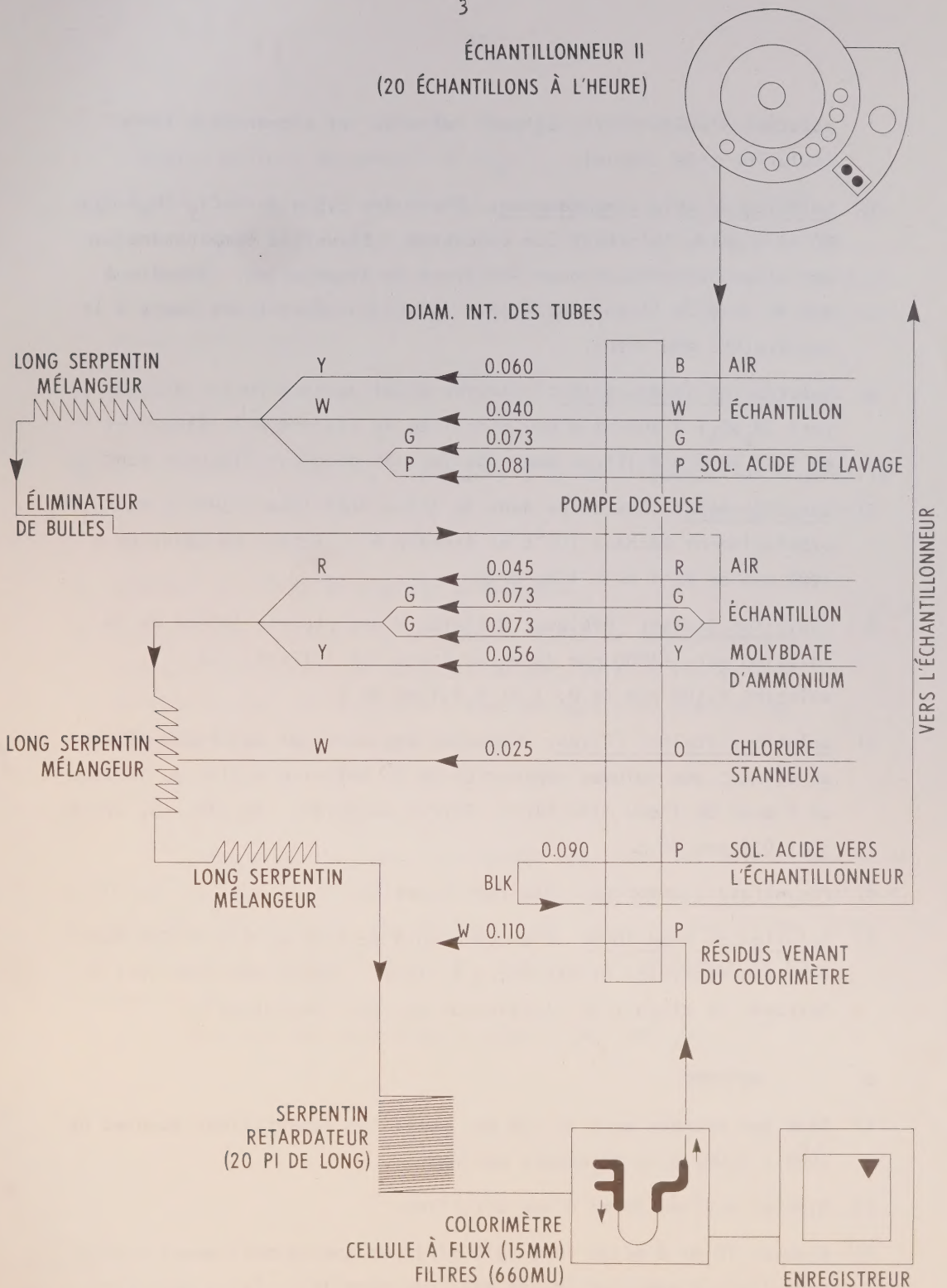
6. APPAREILS

- 1) Échantillonneur verseur
- 2) Mélangeur Waring
- 3) Plaque chauffante (sur laquelle on peut placer de 40 à 50 béchers)
- 4) Un analyseur du type "Technicon" comportant:
 - un échantillonneur II
 - un circuit de mélange et de distribution (voir le diagramme)
 - une pompe CarloErba ou une pompe Technicon II
 - un colorimètre muni d'une cellule à flux de 15 mm et de filtres adaptés à une longueur d'onde de 600 mμ
- 5) Béchers en pyrex (150 ml)
- 6) Fioles jaugées (100 ml)
- 7) Pipettes jaugées (5 ml)

7. RÉACTIFS

- 1) Solution d'acide fort: À 600 ml d'eau distillée, ajouter avec précaution 310 ml d'acide sulfurique concentré. Laisser refroidir et étendre à 1 litre.
- 2) Solution de molybdate d'ammonium: Dissoudre 25,0 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans 800 ml d'eau distillée. Ajouter avec précaution 500 ml de la

ÉCHANTILLONNEUR II (20 ÉCHANTILLONS À L'HEURE)



MÉTHODE AUTOMATISÉE POUR DÉTERMINER LA TENEUR EN
PHOSPHATE DES DÉTERGENTS

solution d'acide fort. Laisser refroidir et étendre à 2 litres.
(Solution très stable).

- 3) Solution de chlorure stanneux: Dissoudre 2,5 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 20 ml d'acide chlorhydrique concentré. Élever la température sur une plaque chauffante pour faciliter la dissolution. Étendre à 400 ml avec de l'eau distillée. (Stable pendant trois jours à la température ambiante).
- 4) Solution de lavage acide: Ajouter 20 ml de la solution d'acide fort (H_2SO_4) à 900 ml d'eau distillée et étendre à 1 litre. Il en faut de 6 à 8 litres pour une journée d'échantillonnage continu.
- 5) Solution mère: Dissoudre dans de l'eau distillée 4,3943 g de KH_2PO_4 préalablement séché à 105°C et étendre à 1 litre. La solution = 1000 ppm de P; 1 ml = 1 mg de P.
- 6.) Solution étalon: Prélever à l'aide d'une pipette 100 ml de la solution mère (1000 ppm de P) et étendre à 1 litre. La solution = 100 ppm de P; 1 ml = 0,1 mg de P.
- 7) Solutions étalons filles: Préparer une série de solutions filles en diluant des volumes appropriés de la solution étalon de 100 ppm de P avec de l'eau distillée. Titres suggérés: 25, 20, 15, 10, 5, 3 et 0,5 ppm de P.
- 8) Persulfate d'ammonium: Qualité "réactif".
- 9) Solution de NaOH-EDTA: Dissoudre 65 g de NaOH et 6 g d'EDTA dans de l'eau distillée et étendre à 1 litre. (Cette solution sert à nettoyer le circuit de l'analyseur du type "Technicon".)

8. MÉTHODE

- 1) Dans des béchers secs de 150 ml, peser des échantillons doubles de $1000 \pm 0,001$ g de détergent mélangé.
- 2) Ajouter environ 90 ml d'eau distillée.
- 3) Ajouter 10 ml d'acide fort (310 ml/l) et approximativement 4 g de persulfate d'ammonium (pesés avec une nacelle). Faire attention

car l'acide versé sur certains détergents fortement carbonatés produira un fort dégagement de CO_2 .

- 4) Chauffer les béchers sur la plaque chauffante à environ 180°C pendant 1h30 à 2h. Pour assurer une minéralisation complète et uniforme, il y a avantage à poursuivre le procédé jusqu'à obtention d'un volume constant pour tous les échantillons. (On a observé que 40 ml suffisaient.)
- 5) Laisser refroidir les échantillons et les étendre à 100 ml dans un cylindre gradué.
- 6) À l'aide d'une pipette, transvaser 5 ml de l'échantillon minéralisé dans une fiole jaugée de 100 ml et ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- 7) Analyser à l'aide du montage schématisé.
- 8) Les solutions étalons de tripolyphosphate de sodium peuvent se préparer et se traiter comme ci-dessus, puis la fin de leur minéralisation se vérifie à l'aide de solutions étalons de dihydrogénophosphate de potassium.

9. CALCULS

Établir une courbe d'étalonnage exprimant les valeurs maximales obtenues avec les solutions étalons de dihydrogénophosphate de potassium. À l'aide de cette courbe, des maxima donnés par les échantillons et du poids initial du détergent calculer la teneur en phosphore de ce dernier.

Exprimer les résultats en pourcentage de P_2O_5 .

RÉFÉRENCES

1. Goulden, P.D., W.J. Traversy et M. Comba, "The Determination of the Phosphorus Content of Detergents", Direction des eaux intérieures, bulletin technique n^o 45, Environnement Canada, Ottawa.
2. U.S. Environmental Protection Agency, "Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes", Cincinnati, Ohio, 1971.

©Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1976
N^o. de cat. En43-1/76-1

ISBN 0-662-00341-1

SÉRIE DE RAPPORTS DU SERVICE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Les rapports relatifs aux règlements, codes et méthodes d'analyse traitent de la législation courante et des démarches administratives patronnées par le Service de la protection de l'environnement.

Les autres catégories de la série de rapports du Service de la protection de l'environnement comprennent les groupes suivantes: politique et planification, analyse économique et technique, développement technologique, surveillance, guides de formation, rapports et exposés à l'enquête publique, et impacts environnementaux.

Les demandes relatives aux rapports du Service de la protection de l'environnement doivent être adressées au Service de la protection de l'environnement, ministère de l'Environnement, Ottawa K1A 0H3, Ontario, Canada.

MÉTHODE AUTOMATISÉE POUR DETERMINER
LA TENEUR EN PHOSPHORE DES DÉTERGENTS

préparé par

Nancy L. Cathcart
Laboratoire de chimie
Région de l'Ontario
Service de la protection de l'environnement
ENVIRONNEMENT CANADA

Rapport EPS 1-WP-76-1

Décembre 1976



Environment
Canada

Environmental
Protection
Service

Environnement
Canada

Service de la
protection de
l'environnement

Méthode automatisée pour déterminer la teneur en phosphore des détergents

Règlements, codes et méthodes d'analyse
Rapport EPS 1-WP-76-1

Direction générale de la pollution des eaux
Décembre 1976